



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 019 458.0

Anmeldetag: 19. April 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: 6-(2-Halogenphenyl)-Triazolopyrimidine,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen
sowie sie enthaltende Mittel

IPC: C 07 D, A 01 N

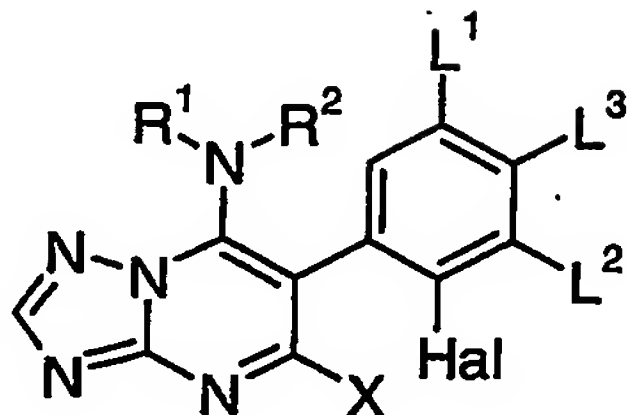
Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel I



5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 R^1, R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, C_2 - C_8 -Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15 R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclus oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann;

20 R^1 und/oder R^2 können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

25 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_2 - C_6 -Halogenalkynyl, C_3 - C_6 -Alkynyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkynyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkenoxy, C_1 - C_3 -Oxyalkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

30

35

2

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

10

15

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

20

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl- C_1 - C_6 -alkoxy, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können;

25

Hal Halogen;

30

L^1 , L^2 Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy oder $C(=O)A$, wobei mindestens eine Gruppe L^1 oder L^2 ungleich Wasserstoff ist;

35

A Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_8 -Alkylamino oder Di-(C_1 - C_8 -Alkyl)amino;

L^3 Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl;

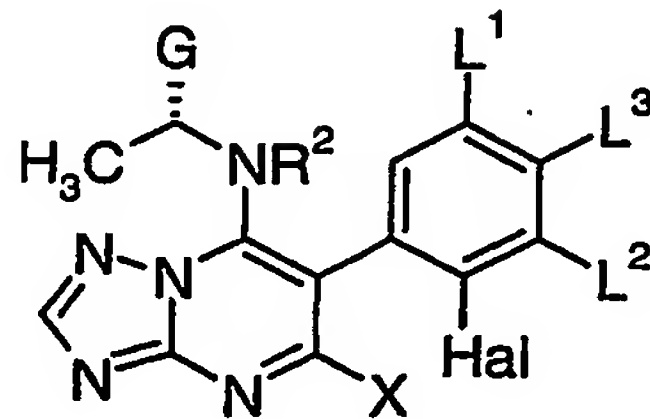
40

X Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy.

3

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ nicht Wasserstoff bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I.1,



5

in der

G C₂-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxymethyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl;

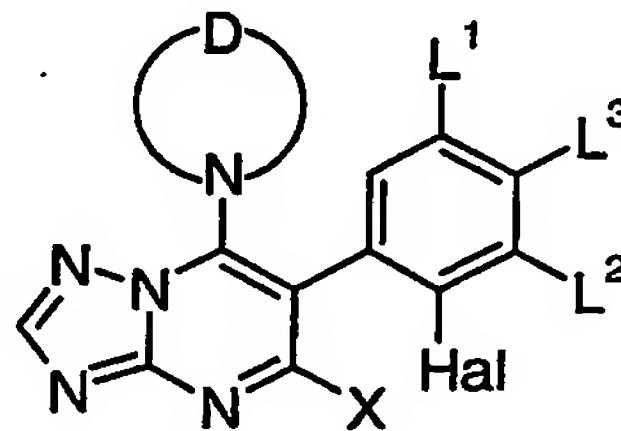
R² Wasserstoff oder Methyl; und

X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten und

L¹ bis L³ und Hal gemäß Anspruch 1 definiert sind.

10

4. Verbindungen der Formel I.2,



in der

15

D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkyl tragen kann;

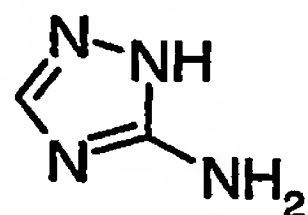
X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten und

L¹ bis L³ und Hal gemäß Anspruch 1 definiert sind.

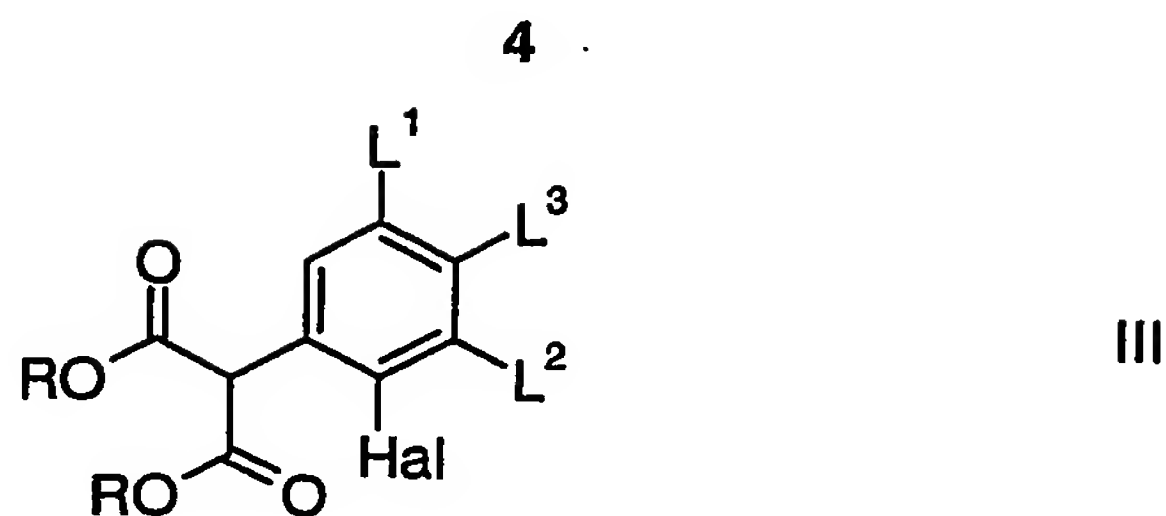
20

5. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht, durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II

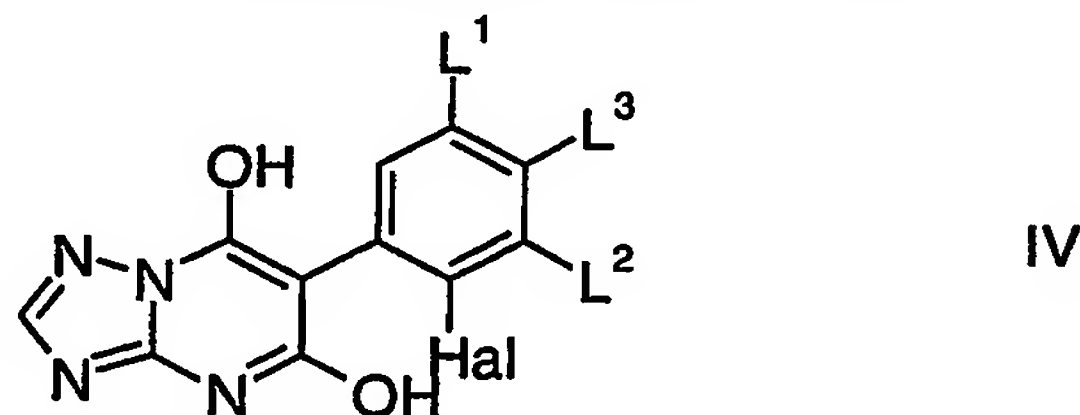
25



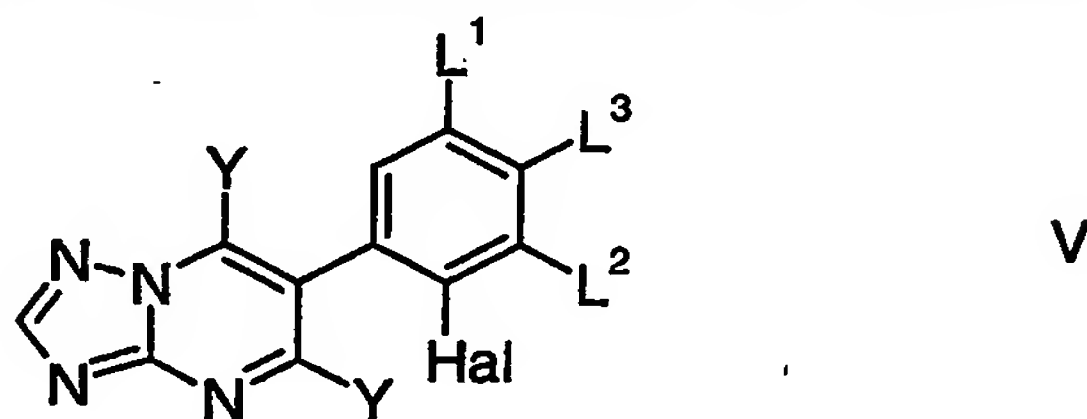
mit Phenymalonaten der Formel III,



in der R für Alkyl steht, zu Dihydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV,



Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,



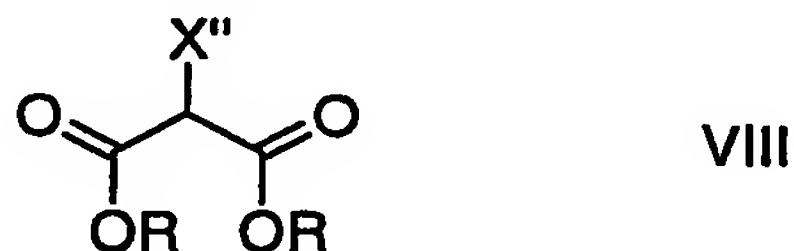
in der Y für Halogen steht und Umsetzung von V mit Aminen der Formel VI



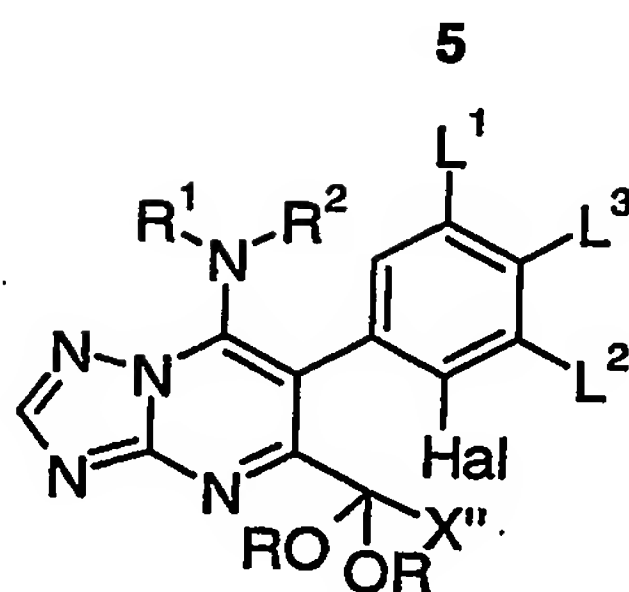
zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, gewünschtenfalls zu Herstellung von Verbindungen I, in denen X für Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht, Umsetzung von Verbindungen I, in denen X Halogen bedeutet, mit Verbindungen der Formel VII,



die, je nach der einzuführenden Gruppe X', ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat darstellen und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkali- oder Erdalkalimetallkation steht und, gewünschtenfalls, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für Alkyl steht, durch Umsetzung der Verbindungen I, in denen X für Halogen steht, mit Malonaten der Formel VIII,



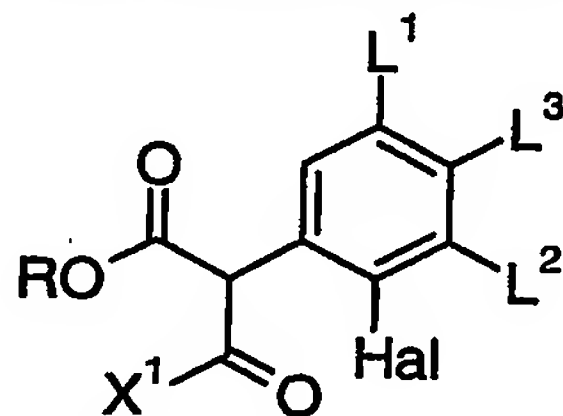
in der X'' Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl bedeuten, zu Verbindungen der Formel IX



IX

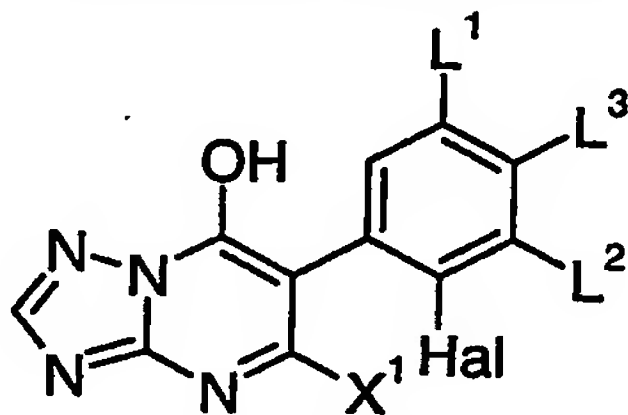
und Decarboxylierung zu Verbindungen I, in denen X für Alkyl steht.

- 5 6. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II gemäß Anspruch 2 mit Ketoestern der Formel IIIa,



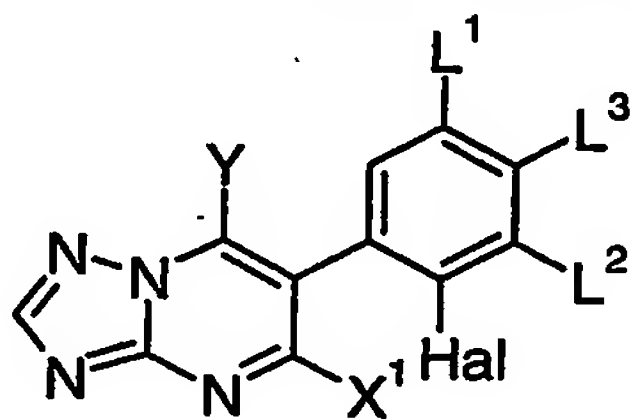
IIIa

in der X¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl und R für C₁-C₄-Alkyl steht, zu 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidinen der Formel IVa,



IVa

10 Halogenierung von IVa zu 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel Va,



Va

15 in der Y für Halogen steht und Umsetzung von Va mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 2 zu Verbindungen I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht.

7. Verbindungen der Formeln IV, IVa, V und Va gemäß Ansprüchen 5 und 6.

- 20 8. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Träger und eine Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1

6

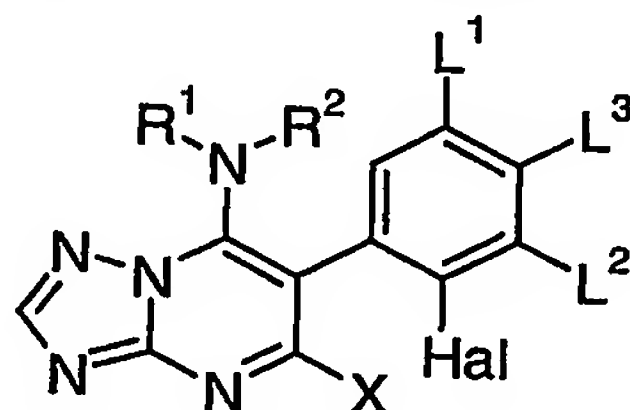
9. Saatgut, enthaltend 1 bis 1000 g einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 pro 100 kg.
- 5 10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

6-(2-Halogenphenyl)-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R^1 , R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Halogenalkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Halogenocycloalkyl, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_6 -Cycloalkenyl, C_3 - C_6 -Halogenocycloalkenyl, C_2 - C_8 -Alkynyl, C_2 - C_8 -Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

20

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclus oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein bis drei weitere Heteroatome aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Halogenalkenyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_1 - C_6 -Alkylen und Oxy- C_1 - C_3 -alkylenoxy tragen kann;

25

R^1 und/oder R^2 können eine bis vier gleiche oder verschiedene Gruppen R^a tragen:

30

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di- C_1 - C_6 -alkylamino, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_2 - C_8 -Halogenalkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_2 - C_6 -Halogenalkynyl, C_3 - C_6 -Alkynyloxy, C_3 - C_6 -Halogenalkynyloxy, C_3 - C_6 -Cycloalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkenyloxy, C_1 - C_3 -Oxyalkylenoxy, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

2

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

5

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

10

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

15

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl- C_1 - C_6 -alkoxy, Aryl- C_1 - C_6 -alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können;

20

25 Hal Halogen;

L^1 , L^2 Wasserstoff, Cyano, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy oder $C(=O)A$, wobei mindestens eine Gruppe L^1 oder L^2 ungleich Wasserstoff ist;

30

A Wasserstoff, Hydroxy, C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_8 -Alkylamino oder Di- $(C_1$ - C_8 -Alkyl)amino;

L^3 Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl;

35

X Halogen, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy.

3

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

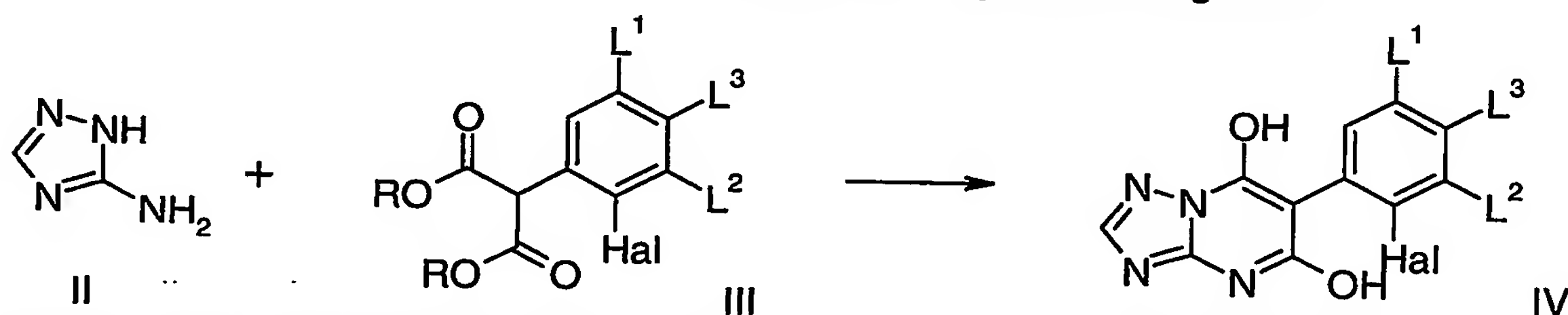
5 Aus EP-A 71 792, EP-A 550 113 sind 5-Chlor-6-phenyl-7-amino-triazolopyrimidine allgemein bekannt. In WO 03/080615 werden 6-Phenyl-Triazolopyrimidine allgemein vorgeschlagen, deren Phenylgruppe in para-Stellung eine Alkylamid-Gruppe tragen kann. Diese Verbindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

10 Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterscheiden sich von den in WO 03/080615 beschriebenen durch die Stellung der Alkylamid-Gruppe als Substituent des 6-Phenylringes.

15 Die Wirkung der bekannten Verbindungen ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend. Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbreitertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

20 Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des weiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II mit entsprechend substituierten Phenylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, dargestellt.



30 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingungen.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre Amine wie Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin.

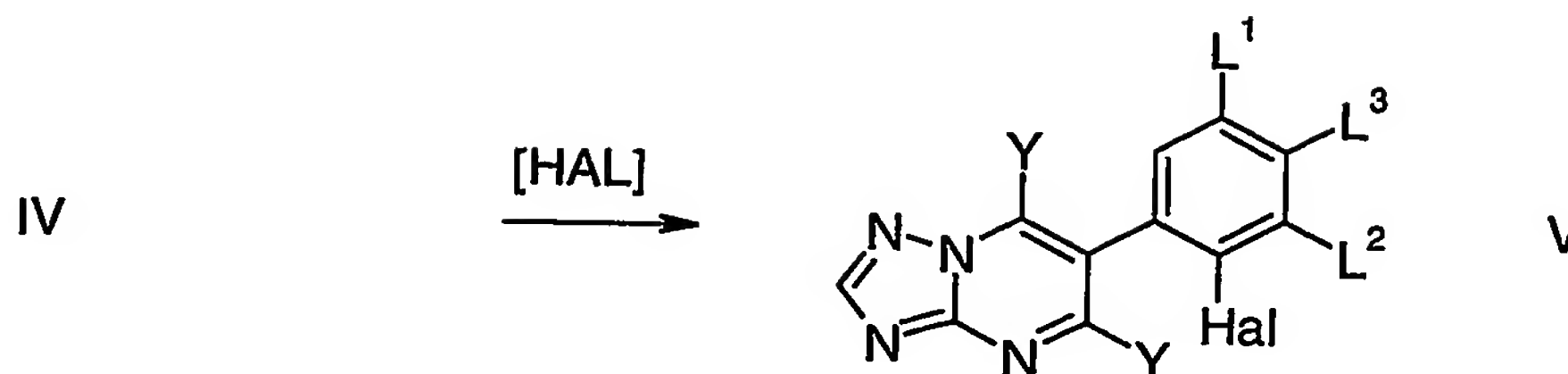
Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuss oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuss bezogen auf das Triazol einzusetzen.

Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 1981; EP-A 10 02 788].

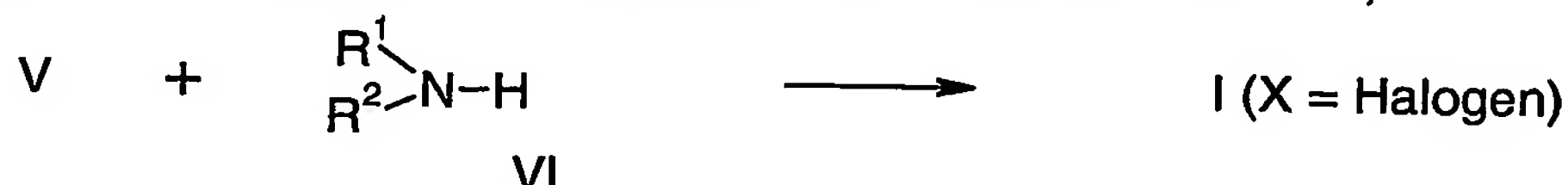
Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV werden unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt, in der Y ein Halogenatom, bevorzugt ein Brom oder ein Chloratom, insbesondere ein Chloratom bedeutet. Als Halogenierungsmittel [HAL] wird vorteilhaft ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel, wie Phosphoroxybromid oder Phosphoroxychlorid, ggf. in Anwesenheit eines Lösungsmittels, eingesetzt.

5



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

5 Dihalogenpyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,



in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, weiter umgesetzt.

10 Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

15 Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

20 Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen I, in der X Halogen, bevorzugt Chlor bedeutet, mit Verbindungen M-X' (Formel VII) erhalten werden. Verbindungen VII stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel VII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.

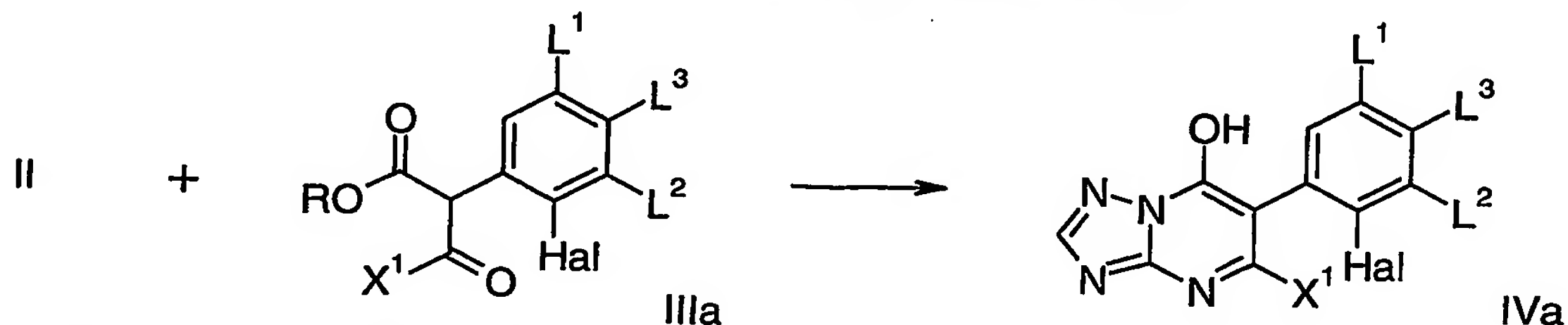


30 Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

6

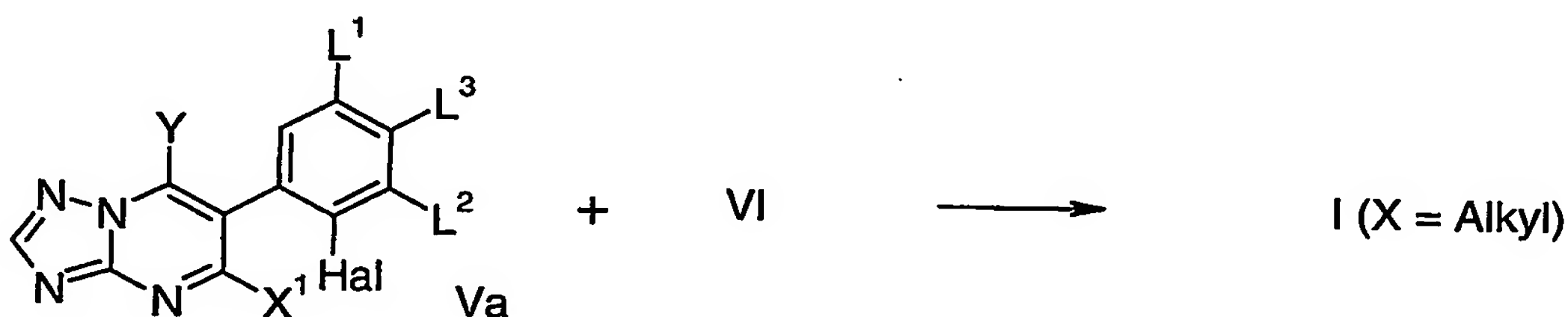
Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, Alkohole, wie Methanol oder Ethanol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Acetonitril.

- 5 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:



Ausgehend von den Ketoestern IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine IVa erhalten. In Formeln IIIa und IVa steht X¹ für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl. Durch Verwendung der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

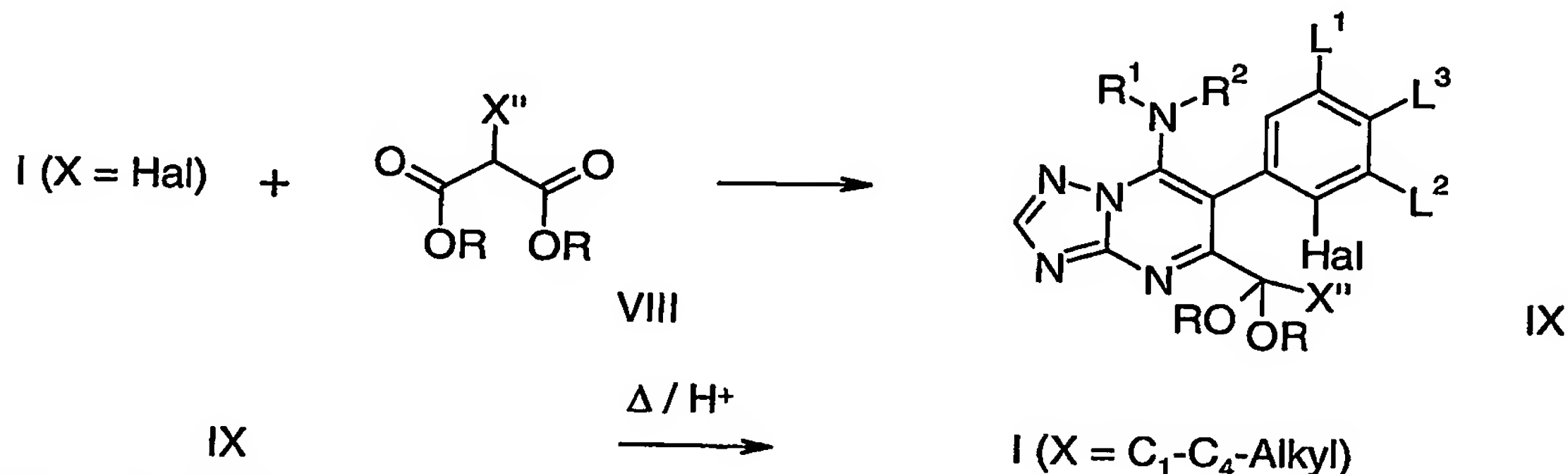
- 15 Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln [HAL] unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen zu den 7-Halogenotriazolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt, in der Y für ein Halogenatom steht. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.



- 25 Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt werden. In Formel VIII bedeuten X' Wasserstoff oder C₁-C₃-

Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



- 5 Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

- 10 Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder teilweise erfolgen.

- 15 Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

- 20 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butyl-
- 25 methylethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

- 30 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kuppelung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungs-

form dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



5 In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn und X'' für C₁-C₃-Alkyl. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

10

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

15

20 Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

25

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

30

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

35

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Me-

thylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 2, 4 oder 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können: insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Doppelbindungen in beliebiger Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise

oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

- 5 Alkynyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei Dreifachbindungen in beliebiger Position, z.B. C₂-C₆-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

15 Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B. C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

- 20 fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocycylus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:

25 - 5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isotiazolidinyl, 4-Isotiazolidinyl, 5-Isotiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;

- 35 - 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazo-

yl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;

- 5 - 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome:
6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

- 10 Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

- 15 Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;

- 20 Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Raze-mate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

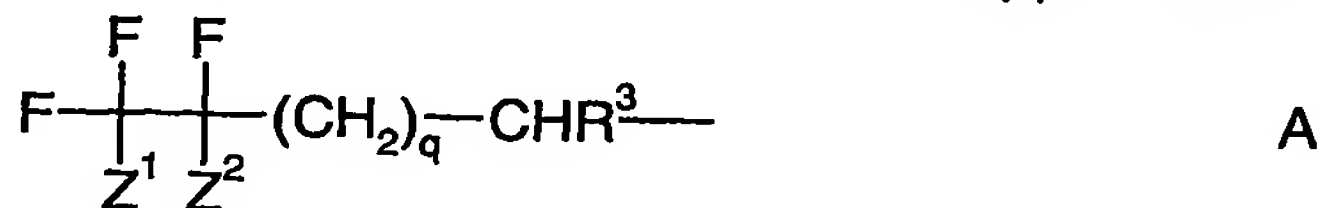
- 25 Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L und R³ der Formel I.

Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

Verbindungen der Formel I werden bevorzugt, in denen R¹ nicht Wasserstoff bedeutet.

Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

Verbindungen I sind bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe A steht:



worin

- Z^1 Wasserstoff, Fluor oder C_1 - C_6 -Fluoroalkyl,
 Z^2 Wasserstoff oder Fluor, oder
 Z^1 und Z^2 bilden gemeinsam eine Doppelbindung;
5 q 0 oder 1 ist; und
 R^3 Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 für C_3 - C_6 -Cycloalkyl steht, welches durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

10

Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^2 Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R^2 für Methyl oder Ethyl steht.

15

Sofern R^1 und/oder R^2 Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind für diese Gruppen die (S)- Isomere bevorzugt. Im Fall halogenfreier Alkyl oder Alkenylgruppen mit Chiralitätszentrum in R^1 oder R^2 sind die (R)-konfigurierten Isomere bevorzugt.

20

Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyll-, Morpholinyll- oder Thiomorpholinyllring bilden, insbesondere einen Piperidinyllring, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Verbindungen, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom,

25

an das sie gebunden sind, einen 4-Methylpiperidinring bilden.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen I, in denen R^1 und R^2 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrazolring bilden, der ggf. durch eine oder zwei Gruppen Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl, insbesondere durch 3,5-Dimethyl oder 3,5-Di-(trifluormethyl) substituiert ist.

30

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in denen R^1 $CH(CH_3)-CH_2CH_3$, $CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)-C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)-CF_3$,
35 $CH_2C(CH_3)=CH_2$, $CH_2CH=CH_2$, Cyclopentyl oder Cyclohexyl; R^2 Wasserstoff oder Methyl; oder R^1 und R^2 gemeinsam $-(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2CH(CF_3)(CH_2)_2-$ oder $-(CH_2)_2O(CH_2)_2-$ bedeuten.

Verbindungen I werden bevorzugt, in denen X Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Cyano oder C₁-C₄-Alkoxy, wie Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy, besonders Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

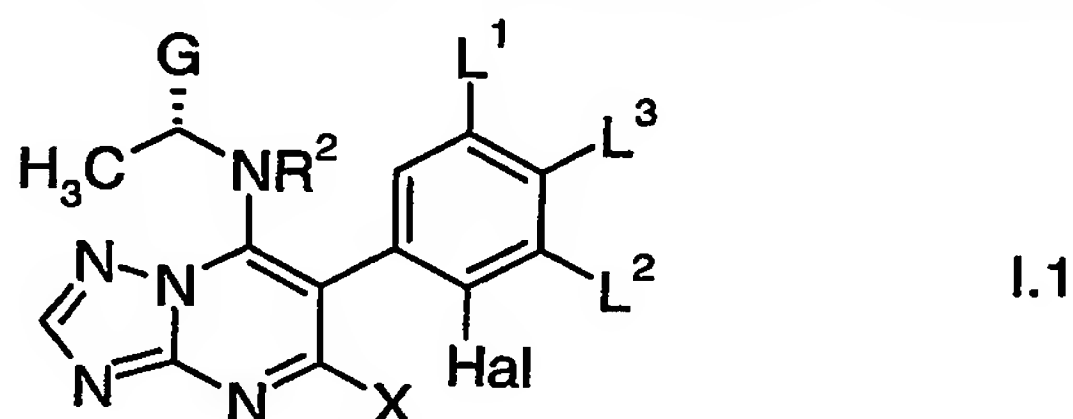
5 In Formel I bedeutet Hal insbesondere Chlor oder Fluor.

Weiterhin sind Verbindungen I bevorzugt, in denen L¹ C₁-C₂-Alkoxy, wie Methoxy; Cyano; Halogenmethyl, wie Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl bedeutet. Besonders bevorzugt bedeuten in diesen Verbindungen L² und L³ Wasserstoff.

10 Gleichsam sind Verbindungen I bevorzugt, in denen L² C₁-C₂-Alkoxy, wie Methoxy; Cyano; Halogenmethyl, wie Trifluormethyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, wie Methoxycarbonyl bedeutet. Besonders bevorzugt bedeuten in diesen Verbindungen L¹ und L³ Wasserstoff.

Daneben sind Verbindungen I bevorzugt, in denen L³ Wasserstoff bedeutet.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.1:



in der

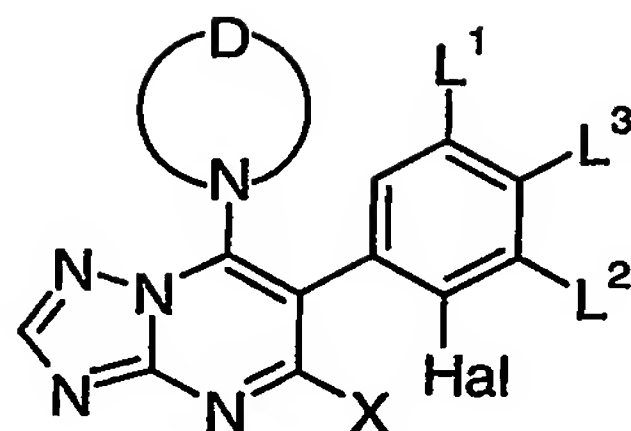
G C₂-C₆-Alkyl, insbesondere Ethyl, n- und i-Propyl, n-, sek-, tert- Butyl, und C₁-C₄-Alkoxymethyl, insbesondere Ethoxymethyl, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

R² Wasserstoff oder Methyl; und

X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Halogenalkenyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Halogenalkenyloxy, C₁-C₆-Alkylen und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann. Diese Verbindungen entsprechen insbesondere Formel I.2,

14



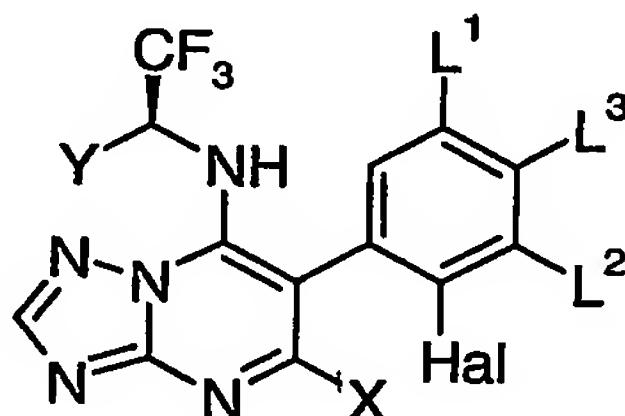
I.2

in der

- 5 D zusammen mit dem Stickstoffatom ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclyl oder Heteroaryl bildet, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₂-Halogenalkyl tragen kann; und
- X Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy bedeuten.

10

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I.3.



I.3

in der Y für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere für Methyl und Ethyl, und X für Chlor, Methyl, Cyano, Methoxy oder Ethoxy steht.

15

Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

20

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 20

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 22

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 23

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Cyano, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 25

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Trifluormethyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 31

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 32

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Methoxycarbonyl, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 33

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 34

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 35

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 36

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L² und L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 37

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 38

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 39

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 40

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 41

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 42

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 43

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 44

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 45

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 46

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 47

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 48

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Fluor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 49

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 50

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 51

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 52

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxy, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 53

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 54

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 55

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 56

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Cyano, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle 57

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35

Tabelle 58

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40

Tabelle 59

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5

Tabelle 60

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Trifluormethyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10

Tabelle 61

Verbindungen der Formel I, in denen X Chlor, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 62

Verbindungen der Formel I, in denen X Cyano, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20

Tabelle 63

Verbindungen der Formel I, in denen X Methyl, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25

Tabelle 64

Verbindungen der Formel I, in denen X Methoxy, Hal Chlor, L¹ Wasserstoff, L² Methoxycarbonyl, L³ Wasserstoff und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30

Tabelle A

Nr.	R ¹	R ²
A-1	H	H
A-2	CH ₃	H
A-3	CH ₃	CH ₃
A-4	CH ₂ CH ₃	H
A-5	CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-6	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-7	CH ₂ CF ₃	H

Nr.	R ¹	R ²
A-8	CH ₂ CF ₃	CH ₃
A-9	CH ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-10	CH ₂ CCl ₃	H
A-11	CH ₂ CCl ₃	CH ₃
A-12	CH ₂ CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-15	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-16	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-17	CH(CH ₃) ₂	H
A-18	CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-19	CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-20	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H
A-21	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-22	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-23	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-24	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
A-25	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-26	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-27	(±) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-28	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-29	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-30	(S) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-31	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	H
A-32	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₃
A-33	(R) CH(CH ₃)-CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
A-34	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-35	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-36	(±) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-37	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-38	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-39	(S) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-40	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	H
A-41	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₃
A-42	(R) CH(CH ₃)-CH(CH ₃) ₂	CH ₂ CH ₃
A-43	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-44	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-45	(±) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-46	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-47	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-48	(S) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-49	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	H
A-50	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₃
A-51	(R) CH(CH ₃)-C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₃
A-52	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-53	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-54	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-55	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-56	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-57	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-58	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H
A-59	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₃
A-60	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-61	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-62	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-63	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-64	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-65	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-66	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-67	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	H
A-68	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₃
A-69	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃	CH ₂ CH ₃
A-70	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H
A-71	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₃
A-72	CH ₂ CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-73	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-74	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
A-75	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-76	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-77	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-78	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-79	CH ₂ CH=CH ₂	H
A-80	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃
A-81	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃

Nr.	R ¹	R ²
A-82	CH(CH ₃)CH=CH ₂	H
A-83	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₃
A-84	CH(CH ₃)CH=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-85	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	H
A-86	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-87	CH(CH ₃)C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
A-88	CH ₂ -C≡CH	H
A-89	CH ₂ -C≡CH	CH ₃
A-90	CH ₂ -C≡CH	CH ₂ CH ₃
A-91	Cyclopentyl	H
A-92	Cyclopentyl	CH ₃
A-93	Cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-94	Cyclohexyl	H
A-95	Cyclohexyl	CH ₃
A-96	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-97	CH ₂ -C ₆ H ₅	H
A-98	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₃
A-99	CH ₂ -C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃
A-100	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-101	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-102	-CH(CH ₃)CH ₂ -CH=CHCH ₂ -	
A-103	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-104	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-105	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-106	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	
A-107	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-108	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
A-109	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-110	-(CH ₂) ₅ -	
A-111	-(CH ₂) ₄ -	
A-112	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-113	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
A-114	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-115	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-	
A-116	-CH(CH ₃)-(CH ₂) ₄ -	
A-117	-CH ₂ -CH(CH ₃)-(CH ₂) ₃ -	
A-118	-(CH ₂)-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -	

- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

- 5 Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

- 10 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

- 15 Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

- 20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 200 g/100 kg, insbesondere 5 bis 100 g/100 kg verwendet.

- 25 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

- 30 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

- 35 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:

- 5
- Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
 - Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.
- 10

15

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykoether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Tristerylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

20

25

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

30

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

35

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat,

40

Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

- 5 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

- 10 Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

A Wasserlösliche Konzentrate (SL)

- 15 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.

B Dispergierbare Konzentrate (DC)

- 20 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.

C Emulgierbare Konzentrate (EC)

- 25 15 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

D Emulsionen (EW, EO)

- 30 40 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.

E Suspensionen (SC, OD)

- 35 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30

F Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG)

50 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

G Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)

75 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

H Stäube (DP)

5 Gew.Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubemittel.

I Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet wer-

den. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl;
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph;
- Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl;
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin;
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexacona-

32

zol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol;

- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin;
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb;

5

- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine;

10

- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat;

- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl;

- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil;

- Schwefel;

15

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid;

20

- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin;

- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid;

- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

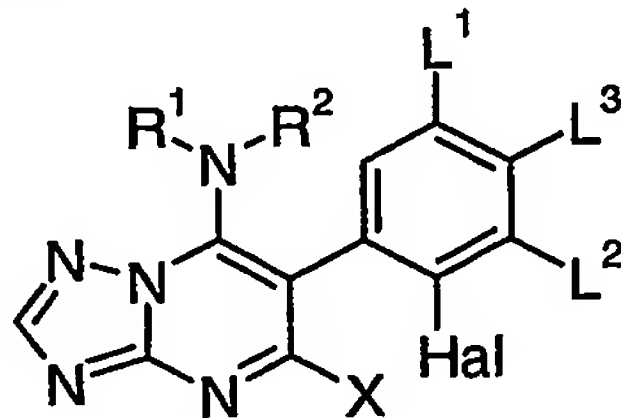
25

6-(2-Halogenphenyl)-Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

Zusammenfassung

5

Triazolopyrimidine der Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10

R^1, R^2 Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Alkenyl, Halogenalkenyl, Cycloalkenyl, Halogencycloalkenyl, Alkynyl, Halogenalkynyl oder Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- oder sechsgliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

15

R^1 und R^2 können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, ein fünf- oder sechsgliedriges Heterocyclus oder Heteroaryl bilden, welches über N gebunden ist und ein weiteres Heteroatom aus der Gruppe O, N und S als Ringglied enthalten gemäß der Beschreibung substituiert sein;

20

L^1, L^2 Wasserstoff, Cyano, Halogenalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder $C(=O)A$, wobei mindestens eine Gruppe L^1 oder L^2 ungleich Wasserstoff ist;

25

A Wasserstoff, Hydroxy, Alkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, C_1-C_8 -Alkylamino oder Dialkylamino;

L^3 Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl (**noch weitere über Carbonyl gebundene Reste?**);

30

X Halogen, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy;

Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014328

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 019 458.0
Filing date: 19 April 2004 (19.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 January 2005 (28.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.